

・従手及行に記載

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-124489

(43) 公開日 平成11年(1999)5月11日

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

FI

C08L 63/00

C08L 63/00

C

B32B 27/38

B32B 27/38

C08G 59/32

C08G 59/32

59/44

59/44

59/50

59/50

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全4頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-289637

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(22) 出願日

平成9年(1997)10月22日

(72) 発明者 飛澤 晃彦

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 芝田 和彦

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層板

(57) 【要約】

【課題】 長期間に渡って樹脂組成物やプリプレグの特性が劣化せず、高度な難燃性を有する樹脂組成物、それを含ませたプリプレグ及びプリプレグから得られた難燃性樹脂層板を提供すること。

【解決手段】 1分子内に3個以上のエポキシ基有するエポキシ樹脂を全エポキシ樹脂に対し70重量%以上含むハロゲン化されていないエポキシ樹脂、分子内に少なくとも1個以上のアミノ基をもつ化合物硬化剤、及び9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドを必須成分としてなる難燃性樹脂組成物、それを基材に含浸させてなるプリプレグ、及びプリプレグを1枚以上重ね合わせ加熱加圧してなる難燃性樹脂積層板。

(2)

特開平11-124489

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子内に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を全エポキシ樹脂に対し70重量%以上含むハロゲン化されていないエポキシ樹脂、(B) 分子内に少なくとも1個以上のアミノ基をもつ化合物硬化剤、(C) 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドを必須成分としてなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 成分(A)のエポキシ樹脂としてフェノールノボラックエポキシ樹脂を含有する請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 成分(B)の硬化剤としてジシアンジアミド又はジアミノジフェニルスルフォンを含有する請求項1又は2記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の難燃性樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリブレグ。

【請求項5】 請求項4記載のプリブレグを1枚以上重ね合わせ加熱加圧してなることを特徴とする難燃性積層板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても優れた難燃性を有し、かつ長期に渡って使用可能な難燃性樹脂組成物、これを用いたプリブレグ、及び積層板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂等に代表される熱硬化性樹脂はその優れた特性から電気及び電子機器部品等に広く使用されており、火災に対する安全性を確保するため難燃性が付与されている場合が多い。これらの樹脂の難燃化は従来臭素化エポキシ樹脂等のハロゲン含有化合物を用いることが一般的であった。これらのハロゲン含有化合物に高度な難燃性を有するが、芳香族臭素化合物は熱分解で腐食性の臭素、臭化水素を分離するだけでなく、酸素存在下で分解した場合に毒性の高いポリブロムジベンゾフラン、及びポリジブロモベンゾオキシンを形成する可能性がある。また、臭素を含有する老朽廃材やゴミ処理に極めて困難である。このような理由から臭素含有難燃剤に代わる難燃剤としてリン化合物が検討されてい

【0003】前述のように、リン化合物及び窒素化合物によって難燃化を実現できる。その機構は、窒素化合物がリン化合物の分解および熱重合によるポリリン酸の生成を促進し、そのポリリン酸がエポキシ樹脂の表面に被膜を生成し、断熱効果、酸素遮断効果を生じ、その結果、燃焼を防ぐというものである。難燃化のために用いられるリン化合物としては、トリフェニルホスフェートやクロロジジフェニルフォスフェートなどのリン酸エステル類が用いられてきたが、これらをエポキシ樹脂など

に添加した場合、これらの化合物の可塑性によって、樹脂のガラス転移点が大幅に低下するという欠点が生じる。これらのリン酸エステル類はエポキシ樹脂の骨格と共有結合を生じておらず、リン化合物同士の相互作用が、リン化合物と樹脂骨格との相互作用よりも大きい。このため、これらのリン酸エステルを樹脂に添加しプリブレグを作製した場合、時間経過後、リン酸エステル類が容易に結晶化し、プリブレグの表面に析出するため使用ができなくなるという問題が生じる。そこでリン化合物をエポキシ樹脂骨格に共有結合で組み込むことができれば、樹脂のガラス転移点の大幅な低下や、リン化合物のプリブレグ表面への析出といった問題が解決できると考えられる。リン化合物をエポキシ樹脂骨格に共有結合で組み込む方法としてはJournal of Applied Polymer Science, Vol. 61, 1781-1796(1996)などに記載が見られるが、これらの方法は合成に多大な費用を有する欠点がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解決すべく検討結果なされたものであり、ノンハロゲン化合物として9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドのリン化合物を使用することにより、長期間に渡って樹脂組成物やプリブレグの特性が変化せず、また窒素化合物を併用することによって窒素とリンの相互作用によりハロゲンを使用しないで難燃性を発現させることを目的とするもので、高度な難燃性を有する樹脂組成物、プリブレグ及びプリブレグから得られた積層板を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 1分子内に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を全エポキシ樹脂に対し70重量%以上含むハロゲン化されていないエポキシ樹脂、(B) 分子内に少なくとも1個以上のアミノ基をもつ化合物硬化剤、(C) 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドを必須成分としてなることを特徴とする難燃性樹脂組成物であり、好ましくは成分(A)のエポキシ樹脂としてフェノールノボラックエポキシ樹脂を含有し、成分(B)の硬化剤としてジシアンジアミド又はジアミノジフェニルスルフォンを含有する難燃性樹脂組成物である。又、前記記載の難燃性樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリブレグであり、さらに又前記記載のプリブレグを1枚以上重ね合わせ加熱加圧してなることを特徴とする難燃性積層板である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】前述の問題点に対し、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドは、安価である上にエポキシ基と反応するためエポキシ樹脂骨格に容易に組み込むことができ

(3)

特開平11-124489

4

る。ただし、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド1モルとエポキシ基1モルが反応するため、エポキシ樹脂として、1分子内に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を使用しなければ架橋密度が低下する問題が生じる。本発明においてはこれらの問題を解決するため、リン化合物として9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、エポキシ樹脂として1分子内に3個以上のエポキシ基を有する成分が70重量%以上の含むエポキシ樹脂を使用することで、リン化合物をエポキシ樹脂骨格に安定に組み込み、また、硬化剤として窒素原子を含む化合物を用いて窒素とリンの相乗作用を発現させることにより、ハロゲン含有物を用いずに積層板の高度な難燃性と高いガラス転移点を発現させることを目的とするものである。

【0007】本発明で用いる(A)成分としてはフェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、トリグリシジルバラアミノフェノール、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また数種類を同時に用いても差し支えない。耐熱性、ワニスライフ、価格を考慮すると、フェノールノボラックエポキシ樹脂が好ましい。また、1分子内に3個以上のエポキシ基を含む成分が全エポキシ樹脂中に対し70重量%以上となる範囲であれば、ビスフェノールAエポキシ樹脂やビスフェノールFエポキシ樹脂などの1分子内に2個のエポキシ基を含むエポキシ樹脂を同時に使用してもよい。

【0008】本発明で用いる(B)成分の1分子内に少なくとも1個のアミノ基を有する硬化剤としてはジシアンジアミド、1-トリルピグアニド、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノマレオ、トリル、アジピン酸ヒドラジドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また数種類を同時に用いても差し支えない。ワニスライフ、価格を考慮すると、ジシアンジアミドが好ましく、半田耐熱性を考慮すると、ジアミノジフェニルスルホンが好ましい。

【0009】本発明の難燃性樹脂組成物は、上述したハロゲン化されていないエポキシ樹脂で、硬化剤として分子内に少なくとも1個以上のアミノ基をもつ化合物、難燃剤として9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドを必須成分とするが、本発明の目的に反しない範囲において、その他の硬化促進剤、カップリング剤、その他の成分を添加することは差し支えない。

【0010】本発明の難燃性樹脂組成物は種々の形態で利用されるが、基材に含浸する際には通常溶剤が使用される。用いられる溶剤は組成の一部に対して良好な溶解性を示すことが必要であるが、悪影響を及ぼさない範囲

で黄溶媒を使用しても構わない。

【0011】本発明の難燃性樹脂組成物を溶剤に溶解して得られるワニスはガラス織布、ガラス不織布紙、あるいはガラス以外を成分とする布等の基材に塗布、含浸させ、80~200℃で乾燥させることによりプリント配線板用プリプレグを得ることができる。プリプレグは銅箔と加熱加圧してプリント配線板用積層板を製造することに用いられるが、本発明の難燃性樹脂組成物はハロゲン化合物を添加することなく高度な難燃性を有する熱硬化性樹脂組成物であり、積層板等に好適に使用されるものである。

【0012】

【実施例】

《実施例1》フェノールノボラックエポキシ樹脂[大日本インキ工業(株)製エピクロンN-770]を100重量部、ジシアンジアミドを5.5重量部、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(三光化学社製HCA)を19.3重量部に、N, N'-ジメチルホルムアミドを加え、不揮発分濃度60%となるようにワニスを調整した。このときエポキシ樹脂、前記リン化合物、硬化剤の合計100重量部に対し、リン成分が2.2重量部となった。このワニスをを用いて、ガラスクロス[厚さ0.18mm、日東紡績(株)製]100重量部にワニス固形分で80重量部含量させて、150℃の乾燥機で5分乾燥させ、樹脂含有量44.4重量%のプリプレグを作成した。上記プリプレグを6枚を重ね、上下に厚さ35μmの電解銅箔を重ねて、圧力40kgf/cm<sup>2</sup>、温度190℃で120分加熱加圧成形を行い、厚さ1.2mmの両面銅張積層板を得た。

【0013】得られた積層板の難燃性は、UL-94規格に従い垂直方により評価した。半田耐熱性、ピール強度についてはJIS C 6481に準じて測定し、半田耐熱性は煮沸2時間の吸湿処理を行った後、260℃の半田槽に120秒浸漬した後の外観の異常の有無を調べた。また、上記プリプレグを23℃の環境下で30日間、放置後、プリプレグの外観を調査したところ特に異常はなく、変化は見られなかった。これらの結果を表1に示す。

【0014】《実施例2~5、及び比較例1~3》表1及び表2に示した配合処方、これ以外は全て実施例1と同様の方法で両面銅張り積層板を作成した。評価結果を表1及び表2に示す。実施例に示す配合の積層板はいずれも耐熱性、半田耐熱性に優れている。また23℃の条件でプリプレグを30日間放置したプリプレグの外観は安定しており、リンの結晶が析出してこないことがわかる。

【0015】

【表1】

50

(4)

特開平11-124489

5

6

項 目		実 施 例				
		1	2	3	4	5
配合量 (重量部)	エポクロン-770 <sup>1)</sup>	100.0	52.6	100.0	100.0	76.0
	PT-810 <sup>2)</sup>		10.2			
	エポクロン-830 <sup>3)</sup>					25.7
	ジシアムアミド	5.5	5.5	4.4		4.4
	シアモ/シフェニルスルホン			6.5	32.8	6.5
	三光化学製HCA <sup>4)</sup>	16.9	16.9	20.9	24.2	20.9
リン成分(重量部)		2.2	2.5	2.2	2.2	2.2
特 性	耐燃性試験(JL84) <sup>5)</sup>	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	半田耐熱性	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ
	ビール強度(KN/m)	1.5	1.4	1.5	1.5	1.4
	グリブレッグ30日後外観 <sup>6)</sup>	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ

表1の注

- 1) 大日本インキ社製フェノールノボラックエポキシ樹脂  
 2) 旭チバ社製トリグリシジルイソシアヌレート  
 3) 9-10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェラントレン-10-オキシド  
 4) 煮沸2時間の吸湿処理を行った後、260℃の半田槽に20秒浸漬した後の外観  
 5) グリブレッグを23℃の環境下で30日間処理後の外観

【0016】

【表2】

項 目		比 較 例		
		1	2	3
配合量 (重量部)	エポクロン-770 <sup>1)</sup>	50.0	100.0	100.0
	エポクロン-830 <sup>2)</sup>	51.3		
	ジシアムアミド	4.4	5.4	
	シアモ/シフェニルスルホン	6.5	3.3	
	PR-81470 <sup>3)</sup>			54.7
	三光化学製HCA <sup>4)</sup>	20.5		30.0
リン成分(重量部)		2.2	2.2	2.2
特 性	耐燃性試験(JL84)	V-1	V-1	V-1
	半田耐熱性 <sup>5)</sup>	異常ナシ	フクレアリ	フクレアリ
	ビール強度(KN/m)	1.3	1.5	1.6
	グリブレッグ30日後外観 <sup>6)</sup>	異常ナシ	リン結晶析出	異常ナシ

表2の注

- 6) 大日本インキ社製ビスフェノールFエポキシ樹脂  
 7) 住友デュレス社製フェノールノボラック樹脂  
 【0017】  
 【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物はハロゲン化合物を添加することなく高度な難燃性、半田耐熱性を有し、今後要求されるノンハロゲン材料としての新規熱硬化性樹脂組成物として有用なものであった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C 08 J 5/24

C 08 K 5/527

// H 05 K 1/03

識別記号

CFC

610

F1

C 08 J 5/24

C 08 K 5/527

H 05 K 1/03

CFC

610S